

**Japan Patent Office  
Patent Publication Gazette**

Patent Publication No. **59-028223**  
Date of Publication: **July 11, 1984**  
International Class(es): **C08L 67/02, 69/00  
(C08L 67/02, 51/00)  
(C08L 67/02, 73/00)  
(C08L 67/02, 57/00)  
(C08L 69/00, 51/00)  
(C08L 69/00, 73/00)  
(C08L 69/00, 57/00)**

**(17 pages in all)**

---

Title of the Invention: **Reinforced Multiphase Thermoplastic Compound**  
Patent Appln. No. **51-58016**  
Filing Date: **May 21, 1976**  
Priority Claimed: **Country: U.S.A.**  
**Filing Date: May 23, 1975**  
**Serial No. 580,514**  
Inventor(s): **Bennett Noah Epstein**  
Applicant(s): **E. I. Du Pont de Nemours and Company**

**(transliterated, therefore the spelling might be incorrect)**

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公告

⑪ 特許公報 (B2) 昭59-28223

⑫ Int.Cl. <sup>3</sup>	識別記号	序内整理番号	⑬ ⑭ 公告 昭和59年(1984)7月11日
C 08 L 67/02		6911-4 J	
69/00		6911-4 J	発明の数 1
//(C 08 L 67/02			
51/00)			
(C 08 L 67/02			
73/00)		8319-4 J	
(C 08 L 67/02			
57/00)			
(C 08 L 69/00			
51/00)			
(C 08 L 69/00			
73/00)		8319-4 J	
(C 08 L 69/00			
57/00)			

(全17頁)

1

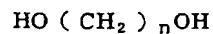
2

⑮ 強化多相熱可塑性組成物

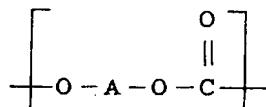
⑯ 特 願 昭51-58016	
⑰ 出 願 昭51(1976)5月21日	
⑲ 公 開 昭51-144452	5
⑳ 昭51(1976)12月11日	
優先権主張 ㉑ 1975年5月23日 ㉒ 米国(US) ㉓ 580514	
㉔ 発明者 ベネット・ノア・エプスタイン アメリカ合衆国デラウェア州 19809 ウィルミントン・ノースヒ ルズ・ハノーヴァー・ロード 509	10
㉕ 出願人 イー・アイ・デュポン・デ・ニモ アス・アンド・カンパニー アメリカ合衆国デラウェア州ウイ ルミントン・マーケットストリート 1007	15
㉖ 代理人 弁理士 小田島 平吉 外1名	
㉗ 参考文献	
特公 昭45-26225 (JP, B1)	20
特公 昭47-17909 (JP, B1)	
特公 昭48-8348 (JP, B1)	
特開 昭48-54158 (JP, A)	
特開 昭48-96646 (JP, A)	
特開 昭49-41442 (JP, A)	25
米国特許 3852394 (US, A)	

⑮ 特許請求の範囲

1 ①(a) 約0.4~4.0dl/gの固有粘度を有する  
ポリエステル樹脂であつて、炭素原子数8~  
14個の芳香族ジカルボン酸と、式  
30 とから本質的になり、上記分散相に含有される該  
少なくとも1種のランダム共重合体は約1.0~

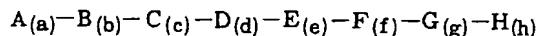


[式中、nは2~10の整数である]  
のグリコール、ネオベンチルグリコール及びシ  
クロヘキサンジメタノールからなる群より選ば  
れる少くとも1種のグリコールとから製造され、  
該酸のモル数の一部分は少なくとも1種の炭素  
原子数8~14個の異なる芳香族ジカルボン酸  
の50モル%まで及び炭素原子数2~12個の  
脂肪族ジカルボン酸の20モル%までからなる  
群より選ばれる少くとも1種の酸と交換されて  
いてもよいポリエステル樹脂；及び  
(b) 約0.35~0.75dl/gの固有粘度を有す  
るポリカーボネート樹脂であつて、式



[式中、Aは2価のフェノールの2価の芳香  
族基である]  
の反復構造単位を有するポリカーボネート樹脂、  
から本質的になる群より選ばれる樹脂を含有す  
るマトリックス相の60~99重量%と；  
⑩ 分岐鎖状及び直鎖状の重合体からなる群より  
選ばれる少くとも1種のランダム共重合体を含有  
し、0.01~1.0μの粒径を有し且つマトリックス相に接続されている少なくとも1種の分散相の  
1~40重量%

50000 psi (0.0705 ~ 3525 kg/cm<sup>2</sup>) の引張弾性率を有し、該マトリックス樹脂の引張弾性率対該少くとも1種のランダム共重合体の引張弾性率の比が10:1よりも大きく、そして該少なくとも1種のランダム共重合体は式



で表わされ、単位AないしHの配列は任意であつてよく、式中、

Aはエチレンの単位であり、

BはCOの単位であり、

Cは(i)炭素原子数3~8個のα・β-エチレン性不飽和カルボン酸、並びに

(ii)炭素原子数1~29個のアルコールとジカルボン酸とのモノエステル；ジカルボン酸の無水物；金属イオンでの中和によりイオン化されたカルボン酸基を有するモノカルボン酸、ジカルボン酸及びジカルボン酸のモノエステルの金属塩；及び重合度が6~24のアミン末端カプロラクタムオリゴマーで中和されたジカルボン酸及びジカルボン酸のモノエステルからなる群より選ばれる上記α・β-エチレン性不飽和カルボン酸の誘導体からなる群より選ばれる不飽和单量体の単位であり、

Dは炭素原子数4~11個の不飽和エポキシドの単位であり、

Eは(i)炭素原子数7~12個のモノカルボン酸及びジカルボン酸からなる群より選ばれるカルボン酸；又は(ii)炭素原子数1~29個のアルコールとジカルボン酸とのモノエステル、ジカルボン酸の無水物、金属イオンでの中和によりイオン化されたカルボン酸基を有するモノカルボン酸、ジカルボン酸及びジカルボン酸のモノエステルの金属塩からなる群より選ばれる上記カルボン酸の誘導体で置換された芳香族スルホニルアジドから窒素を除くことによって誘導された単位であり、

Fは炭素原子数4~22個の(メタ)アクリレートエステル、炭素原子数1~20個の酸のビニルエステル、炭素原子数3~20個のビニルエーテル、ハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデン、及び炭素原子数3~6個のニトリルからなる群より選ばれる不飽和单量体の単位であり、

GはC、D及びEにおいて定義したタイプの反

応性基を少なくとも1つ有する单量体でグラフトさせることができる炭素原子数1~12個のベンダント炭化水素鎖及び合計で14個までの炭素原子を有する1~6個の置換基を有していてもよいベンダント芳香族基からなる群より選ばれる少なくとも1個の置換基を有する不飽和单量体の単位であり、そして

HはC、D及びEにおいて定義したタイプの反応性基を少くとも1つ有する单量体でグラフトさせることができる少くとも1個の追加の不飽和炭素-炭素結合を有する炭素原子数4~14個の直鎖状、分岐鎖状及び環式化合物からなる群より選ばれる不飽和单量体の単位であり、

単位AないしHは下記のモル分率：

(a) 0~0.95、(b) 0~0.30、(c) 0~0.5、(d) 0~0.5、(e) 0~0.5、(f) 0~0.99、(g) 0~0.99、及び(h) 0~0.99

で存在し、該少なくとも1種の重合体には単位B、C、D及びEのうちの少なくとも1種が存在し、ただし、単位Aが存在する場合には、単位B、C、D及びEの少なくとも1種に加えて、単位F、G及びHのうちの少なくとも1種もまた存在することを特徴とする強化された多相熱可塑性組成物。

発明の詳細な説明

本発明は、熱可塑性組成物に関し、更に詳細には改良された延性又は韌性(toughness)を有するポリカーボネートを含むポリエステル組成物及びそのような組成物の製造法に関する。

未変性熱可塑性ポリエステルは一般に「韌性」であると見做されている。例えばそのようなポリエステルは、良好な伸長；引張り試験で示される如き高破壊エネルギー；高引張り衝撃強さ及び落槍試験、例えばガードナー衝撃試験で示される如き高エネルギー吸収を示す。ポリエステル材料は韌性の1つの観点から見ると全く欠陥があり、クラックの伝播に対する抵抗性が欠けている。この欠陥は成形又は押し出し製品の切欠き脆性、脆性破壊及び時には突発破壊となつて現われる。このポリエステルの延性よりもむしろ脆性による破壊の傾向はその有用性をかなり制限する。樹脂はノット付アイソツト試験ASTM D-256-56に従うその延性に対する傾向で特徴づけることができる。標準切欠き半径10ミル(0.254mm)の場合、ポリエチレンテレフタレート及びポリブ

チレンテレフタレートは約0.3~1 ft · lb / 切欠きインチ ( $1.63 \sim 5.43 \text{ cm} \cdot \text{kg/cm}$ ) のノツチ付アイソッド値を有するであろう。ポリカーボネートとして知られているポリエステルは $\frac{1}{8}$ インチ ( $0.3175 \text{ cm}$ ) 部分において  $1.0 \sim 1.5$  ft · lbs / 切欠きインチ ( $5.4 \sim 8.1 \text{ cm} \cdot \text{kg/cm}$ ) の範囲の値を有しうるが、切欠き半径が減少し又は厚い試料を用いた場合その値は急激に低下する。

ポリエステルの衝撃強さを改良することに関する従来法は多くがある。種々の添加剤を添加することにより韌性がいくらか改良されてきた。英國特許第1208585号は25重量%のターポリマーをポリエステルに添加することで  $4.3 \text{ ft} \cdot \text{lbs}/\text{インチ}$  のノツチ付アイソッドが達成できることを開示している。しかし英國特許第1208585号は、高韌性を達成するために必要な性質の組合せを認識していなかった。例えば粒径は  $0.5 \sim 1.0 \mu$  の範囲であり、粒径があまり小さすぎると、衝撃強さの改良が減少する。更に接着を引き起こす材料は少くとも1種の重合体を含む相に存在していない。

cope (Cope) の米国特許第3435093号は、ポリエチレンテレフタレート及び式  $R-\text{CH}=\text{CH}_2$  (式中Rは水素又は炭素数1~3のアルキル基である) のα-オレフィン及び炭素数3~5のα・β-エチレン性不飽和カルボン酸のイオン性共重合体の混合物を開示している。但しこの場合イオン性共重合体のカルボン酸基は金属カチオンで  $0 \sim 100\%$  が中和されたものである。copeは上記混合によつて韌性が改良できると述べている。しかしながらcopeは、存在する少くとも1種の重合体が小粒径及び  $50000$  ( $3525$ ) 又はそれ以下の引張り強さを有し且つポリエステルの引張り弾性率の該重合体の引張り弾性率の比が  $10:1$  より大きい場合にポリエステル組成物の改良された韌性が達成できるということを認識しなかつた。

ガンダー (Gander) らの1974年7月15日付米国特許願第488826号は、ポリエチレンテレフタレート/ターポリマー混合物を開示している。この場合ターポリマーは  $1 \sim 5$  重量%で存在しそしてエチレン少くとも  $65$  重量%を、(1) 炭素数  $1 \sim 6$  の飽和~塩基性脂肪族カルボン酸少くとも  $5$  重量%及び(b)アクリル又はメタクリル酸

$0.5 \sim 1.0$  重量%と共に包含する。ターポリマーと混合したポリエチレンテレフタレートは韌性であることが開示されている。しかし粒径、少くとも1種の重合体の引張り弾性率及び少くとも1種の重合体及びポリエステルマトリックス樹脂の引張り弾性率の比がある範囲内に保たれている場合に改良された韌性がポリエステルに関して達成できるということは開示されていない。

仏国特許第2194741号は  $100^{\circ}\text{C}$  以上で溶融するポリエステルとコポリエーテルエステル  $1.5 \sim 9.0$  重量%との混合物に関係する。衝撃強さは改良されたと言われる。コポリエーテルエステルはランダム共重合体というよりもむしろブロック共重合体である。韌性を改良するために引張り弾性率、重合体添加物の引張り弾性率の比及び粒径が重要であることは開示されてない。

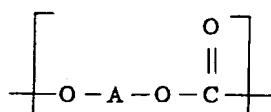
ポリカーボネートは韌性材料として成形及び押出し部品に対して用いられることが知られている。キム (Kim) の米国特許第3334154号はその例である。しかしながら、上述の如きノツチ付アイソッド試験を用いることによりポリカーボネートの韌性を試験したとき、韌性は切欠き半径の関数であることが発見された。この欠点は本発明による少くとも1種の重合体がポリカーボネートと共存する場合に実質的に排除できる。

本発明によれば、  
(a) 約  $0.4 \sim 4.0 \text{ dl/g}$  の固有粘度を有するポリエステルマトリックス樹脂であり、該ポリエステルが炭素数  $8 \sim 14$  の芳香族ジカルボン酸及び式



[式中  $n$  は  $2 \sim 10$  の整数である]  
のグリコール、ネオベンチルグリコール及びシクロヘキサンジメタノールからなる種類から選択される少くとも1種のグリコールから製造され、該酸のモル数の一部分が少くとも1種の異なる炭素数  $8 \sim 14$  の芳香族ジカルボン酸の  $50$  モル%まで及び炭素数  $2 \sim 12$  の脂肪族ジカルボン酸の  $20$  モル%までからなる群から選択される少くとも1種の酸と交換されていてもよい、該ポリエステルマトリックス樹脂；及び  
(b) 約  $0.35 \sim 0.75 \text{ dl/g}$  の固有粘度を有する

ポリカーボネートマトリックス樹脂であり、該ポリカーボネートが式



[式中Aは2価のフェノールの2価の芳香族基である]

の反復構造単位を有する、該ポリカーボネートマトリックス樹脂、から本質的になる種類から選択されるマトリック樹脂60～99重量%を含有する1相；及び分岐鎖及び直鎖重合体からなる種類から選択される少くとも1種のランダム共重合体の粒子を含有する少くとも1種の他相1～40重量%、から本質的になり、但し該少くとも1種のランダム重合体が0.01～1.0μの粒径を有し、マトリックス樹脂に接着され、且つ約1.0～50000psi(0.0705～3525kg/cm<sup>2</sup>)の引張り弾性率を有し、及びマトリックス樹脂の引張り弾性率の該少くとも1種のランダム共重合体の引張り弾性率に対する比が10：1よりも大きい、強化多相熱可塑性組成物が提供される。

ここに「～から本質的になる」とは、必要とされるマトリックス樹脂少くとも1種のランダム共重合体に加え、強化組成物の基本的及び本質的特性が重大な影響を受けないという条件に他の成分が強化組成物中に存在しうることを意味する。

「分岐鎖及び直鎖の重合体」とは、重合体がそのモジュラスを50000psi(3525kg/cm<sup>2</sup>)より大きく増加させ、又は効果的な分散が妨げられる程度までその溶融流れを減少させるような程度に架橋されてないことを意味する。

本発明の他の観点によれば、(A)(1)(a)ポリエスチルマトリックス樹脂及び(b)上述の如きポリカーボネート、からなる種類から選択されるマトリックス樹脂60～99重量%、及び(2)少くとも1種のランダム共重合体1～40重量%、を該マトリックス樹脂の融点より約5～100℃高い温度で混合し、及び(B)剪断力により少くとも1種のランダム共重合体を粒径0.01～3.0μで該マトリックス中に分散させ、該少くとも1種の共重合体は該マトリックスに接着され且つ1.0～50000psi

psi(0.0705～3525kg/cm<sup>2</sup>)の引張り弾性率を有し、該マトリックスの引張り係数の該少くとも1種のランダム共重合体の引張り係数に対する比は10：1よりも大きい、ことを含む強化された多相熱可塑性組成物の製造法が提供される。

本発明の強化組成物のマトリックス樹脂として機能する樹脂は技術的に十分知られている。マトリックス樹脂は約0.4～4.0dl/gの固有粘度を有する上述の如きポリエスチル種、約0.35～0.75dl/gの固有粘度を有する上述の如きポリカーボネート種及び該樹脂の混合物であつてよい。

「ポリエスチル樹脂」とは、一般にグリコール及びジカルボン酸又はその反応性誘導体の線状飽和縮合生成物を含む。好ましくは、それらは炭素数8～14の芳香族ジカルボン酸及び式

$\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$  [式中nは2～10の整数]、ネオペンチルグリコール及びシクロヘキサンジメタノールの少くとも1種のグリコールの縮合生成物を含む。芳香族ジカルボン酸の50モル%までは少くとも1種の異なる炭素数8～14の芳香族ジカルボン酸と交換でき及び/又は20モル%までは炭素数2～18の脂肪族ジカルボン酸と交換できる。

好適なポリエスチルはフィルム及び繊維形成体として十分公知であり、ウインフィールド(Whinfield)らの米国特許第2465319号及びペンギリー(Pengilly)の米国特許第3047539号に概述される方法に従つて製造できる。好適なポリエスチルは、ポリエチレンテレフタレート；ポリ(1・4-ブチレン)テレフタレート；及び1・4-シクロヘキシレンジメチレンテレフタレート/イソフタレート共重合体及び芳香族ジカルボン酸、例えイソフタル酸、ビス安息香酸、ナフタレンジカルボン酸、例え1・5-、2・6-及び2・7-ナフタレンジカルボン酸、4・4'-ジフェニレンジカルボン酸、ビス(p-カルボキシフェニル)メタン、エチレン-ビス-p-安息香酸、1・4-テトラメチレンビス(p-オキシ安息香酸)、エチレンビス(p-オキシ安息香酸)、1・3-トリメチレンビス(p-オキシ安息香酸)、及び1・4-テトラメチレンビス(p-オキシ安息香酸)、及び一般式 $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$  [式中nは2～10の整数]、例えエチレングリコール、1・3-トリメチ

9

ングリコール、1・4-テトラメチレングリコール、1・6-ヘキサメチレングリコール、1・8-オクタメチレングリコール、1・10-デカメチレングリコール、2・2-ジメチル-1・3-プロパンジオール、1・3-プロピレングリコール、1・4-ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール及びシクロヘキサンジメタノール、に由来する他の線状単独重合体エステルを含む。上述の如く20モル%までは1種又はそれ以上の脂肪酸例えはアジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカジオン酸又は1・4-シクロヘキサンジカルボン酸が存在してもよい。ポリエステルは重合体エステルの製造に用いられるグリコールからの副生成物として付随して生成するエーテルを少量含んでいてよいことは理解すべきである。

ポリエステル及びポリカーボネートの固有粘度はトリフルオル酢酸(25)／塩化メチレン(75)100ml中0.32時の濃度として25±0.10℃下に測定される。それは式

$$\text{固有粘度} = \frac{\ln \frac{\text{溶液の流出時間}}{\text{溶媒の流出時間}}}{C}$$

[上式中、Cは溶液100ml当たりの重合体のモル数で表わした濃度]

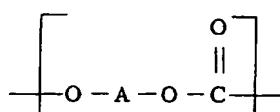
によつて計算できる。用いる粘度計は補正されたオストワルド(Ostwald)一キャノン(Cannon)ーフィンスケ(Finske)粘度計50番[エースグラス社(Ace Glass Co)]である。

本明細書に用いる如き「ポリカーボネート樹脂」とは、2価のフェノールのカーボネート重合体並びにそのような2価のフェノールとグリコール、例えはエチレングリコール又はプロピレングリコールとのカーボネート共重合体、例えは2塩基酸例えはイソフタル酸又はテレフタル酸とのカーボネート共重合体、及びヒドロキシル又は酸末端ポリエステル、例えはネオペンチル及びアジピン酸のヒドロキシ又は酸末端ポリエステルとのカーボネート共重合体をその範囲に含むことを意味する。40そのようなポリカーボネート樹脂は2価のフェノールをカーボネート前駆体、例えはホスゲン、ハロホーメート又はカーボネートエステルと反応させることによつて製造しうる。一般的に言えは、

5

10

得られるカーボネート重合体は式



[上式中Aは重合体の製造反応に用いられる2価のフェノール、好ましくはビスフェノールAの2価の芳香族基である]

の反復構造単位として定義しうる。好ましくは、ポリカーボネート樹脂は約0.35～約0.75の固有粘度を有する(p-ジオキサン中30℃下にdl/g単位で測定)。芳香族カーボネート重合体を与えるのに使用しうる2価のフェノールは、官能基として2個のヒドロキシル基を含有し、その各々が芳香族核の炭素原子に直接結合している単核又は多核芳香族化合物である。代表的な2価のフェノールは、2・2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-ブロバン、ヒドロキノン、レゾルシノール、2・2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-ペンタン、2・4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、ビス-(2-ヒドロキシエニル)-メタン、ビス-(4-ヒドロキシエニル)-メタン、ビス-(4-ヒドロキシ-5-ニトロフェニル)-メタン、1・1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-エタン、3・3-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-ペンタン、2・2'-ジヒドロキシジフェニル；2・6-ジヒドロキシナフタレン、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-スルホン、2・2'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4・4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、及び4・4'-ジヒドロキシ-2・5-ジエトキシジフェニルエーテルである。カーボネート重合体を与えるために使用しうる種々の異なる2価のフェノールはゴルドバーグ(Goldberg)の米国特許第2999835号に開示されている。勿論2種又はそれ以上の異なる2価のフェノールを使用し、或いは上述の如く2価のフェノールをグリコール、ヒドロキシもしくは酸末端ポリエステル又は2塩基酸と組合せて使用することができる。時にはカーボネート共重合体は単独重合体よりも望ましい。組成物の99重量%程度の多量がマトリツクス樹脂からなつていてよいが、好適な組成物は60～99%、更に好ましくは80～95重量%のマ

11

トリツクス樹脂を含む。

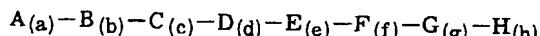
組成物は少くとも1種のランダムの重合体をマトリツクス樹脂と組合せることによつて強化されている。「少くとも1種のランダム重合体」とは、マトリツクス中に粒径0.01~1μの单一の分離した粒子形で共存する1種又はそれ以上の共重合体及び隨時1種又はそれ以上の単独重合体を意味する。但し重合体の混合物又は混合物中の重合体の少くとも1種は次の規準を満足する:

- (a) マトリツクス樹脂に接着する部位;
- (b) 添加された時に約1.0~50000psi  
(0.0705~3525kg/cm<sup>2</sup>)、好ましくは約5~20000psi(0.3525~1410kg/cm<sup>2</sup>)の範囲の引張り弾性率、なおマトリツクス樹脂の引張り弾性率の該少くとも1種のランダム共重合体のそれに対する比が10:1、好ましくは20:1より大きい。

マトリツクス樹脂は組成物中の連続相であり、時々重合体として言及される少くとも1種のランダム共重合体はマトリツクス樹脂に接着される軟質分散相の機能を果す。重合体は弾性体であつてよいが、弾性体でない熱可塑性重合体も組成物に使用しうることが発見された。

重合体は分岐鎖でも直鎖でもよく、マトリツクス樹脂との反応による以外の架橋がその機能にとつて必ずしも必要でないような組成のものである。なお過度な架橋は事実有害である。

組成物の軟質相として有用な分岐鎖及び直鎖の重合体は式



で表わされ、单量体AないしHの配列がいずれであつてもよく、例えランダムであつてよい。

但し

Aはエチレンであり;

BはCOであり;

Cは炭素数3~8のα・β-エチレン性不飽和カルボン酸及びそれと炭素数が1~29のアルコールとのモノエステルからなる群から選択される誘導体及びα・β-エチレン性不飽和ジカルボン酸及びジカルボン酸の無水物及びモノカルボン酸、ジカルボン酸の金属塩及び金属イオンでの中和によつてイオン化されたカルボン酸基を0~100%

5 %有するジカルボン酸のモノエステル及び重合度が6~24のアミン末端カブロラクタムオリゴマーで中和されたジカルボン酸のモノエステルからなる群から選択される不飽和单量体であり;

Dは炭素数4~11の不飽和エポキシドであり; Eは炭素数7~12を有するモノカルボン酸及びジカルボン酸及び炭素数1~29のアルコールのモノエステルからなる群から選択されるそれらの誘導体及びジカルボン酸及びジカルボン酸の無水物及びモノカルボン酸、ジカルボン酸の金属塩及び金属イオンでの中和でイオン化されたカルボン酸基を0~100%有するジカルボン酸モノエステルからなる群から選択されるカルボン酸で置換された芳香族スルホニルアジドから窒素を除くことによつて得られる残基であり;

Fは炭素数4~22のアクリレートエステル、炭素数1~20の酸のビニルエステル(実質的に残存酸なし)、炭素数3~20のビニルエーテル、及びハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデン、及び炭素数3~6のニトリルからなる群から選択される不飽和单量体であり;

GはC、D及びEで定義した種類の反応性基を少くとも1つ有する单量体でグラフトさせることができる炭素数1~12のベンダント炭化水素類及び炭素数が14の1~6個の置換基を有していてもよいベンダント芳香族基を有する不飽和单量体であり;そして

Hは少くとも1個の連なる非共役不飽和の炭素-炭素結合を有し、C、D及びEで定義した種類の反応性基少くとも1種を含む单量体でグラフトさせることができる炭素数4~14の直鎖、分岐鎖及び環式化合物からなる群から選択される不飽和单量体である。

上述の单量体は次のモル分率で重合体中に存在

35 しする:

- (a) 0~0.95;
- (b) 0~0.3;
- (c) 0~0.5;
- (d) 0~0.5;
- (e) 0~0.5;
- (f) 0~0.99;
- (g) 0~0.99; 及び
- (h) 0~0.99

但しすべての成分の全量はモル分率1.0である。

12

好ましくは(a)～(b)は次のモル割合で存在する：

- (a)  $0 \sim 0.9$  ;
- (b)  $0 \sim 0.2$ 、最も好ましくは  $0.1 \sim 0.2$  ;
- (c)  $0.0002 \sim 0.2$ 、最も好ましくは  $0.002 \sim 0.05$  ;
- (d)  $0.005 \sim 0.2$ 、最も好ましくは  $0.01 \sim 0.1$  ;
- (e)  $0.0002 \sim 0.1$ 、最も好ましくは  $0.002 \sim 0.01$  ;
- (f)  $0 \sim 0.98$  ;
- (g)  $0 \sim 0.98$  ; 及び
- (h)  $0 \sim 0.98$

B、C、D及びEの少くとも1種はすべての重合系に存在する。B、C、D及びEの少くとも1種に加えてAが存在するとき、F、G及びHの少くとも1種も存在する、B、C、D及びEの少くとも1種が重合体の少くとも1種中に存在するという条件下では、2種以上の重合体混合物を使用することができます。

強化された組成物の重合体成分は、標準的な共重合反応又はグラフト反応によって製造することができる。即ちB、C、D及びEはA、F、G及びHと共重合させてもよく、C、D及びEはグラフト反応で導入してもよい。

上記式の单量体C～Hの例は次の通りである：

Cはマレイン酸、無水マレイン酸、マレイン酸モノメチルエステル、マレイン酸モノエチルエステルの金属塩、フマル酸、フマル酸モノエチルエステル、イタコン酸、ビニル安息香酸、ビニルフタル酸、フマル酸モノエチルエステルの金属塩、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸のRとのモノエステルであり、但しRは炭素数2-9まで、例えばメチル、プロピル、ブチル、イソブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、2-エチルヘキシル、デシル、ステアリル、メトキシエチル、エトキシエチル、ヒドロキシエチルなどである。

Dはグリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、アリルグリシジルエーテル、ビニルグリシジルエーテル、グリシジルイタコネートなどである。

Eはフタル酸無水物スルホニルアジド、フタル酸無水物スルホニルアジドのメチルエステル及びモノオクタデシルエステル、安息香酸スルホニルアジド、ナフトエ酸スルホニルアジド、2-塩基性

ナフトエ酸スルホニルアジド、フタル酸及び2塩基性ナフトエ酸スルホニルアジドのR-モノエステル（及びその金属塩）などであり、但しRは炭素数2-9まであり：

5 Fはメタクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、  
アクリル酸エチル、酢酸ビニル、メチルビニルエ  
ーテル、メタクリル酸亜鉛、アクリロニトリル、  
アクリル酸、メタクリル酸のR-エステル；R-  
ビニルエーテル、安息香酸ビニル、ナフトエ酸ビ  
ニル、R-酸ビニルエステル、塩化ビニル、弗化  
ビニリデンなどであり、但しRは炭素数18まで  
あり：

15 Gはステレン、プロピレン、イソブチレン、ビニルナフタレン、ビニルビリジン、ビニルピロリドン、モノマー、ジマー、トリクロルステレン、R'-ステレン、ブテン、ヘキセン、オクテン、デセンなどであり、但しR'は炭素数1～10であり；そして

Hはヘキサジエン、ノルボルナジエン、ブタジ  
20 エン、イソブレン、ジビニル、アリルスチレンなどである。

ポリエステル又はポリカーボネート組成物を強化化するのに有用な重合体は、次の交互又は主にランダム共重合体である。

25 エチレン／アクリル酸イソブチル／メタクリル酸の亜鉛塩；エチレン／アクリル酸メチル／無水マレイン酸のモノエチルエステル及びその0～100%中和された亜鉛：ナトリウム、カルシウム、リチウム、アンチモン及びカリウム塩；エチレン／アクリル酸メチル；エチレン／アクリル酸イソブチル／メタクリル酸及びエチレン／アクリル酸メチル／無水マレイン酸のモノエチルエステルの混合物及びそれらの亜鉛塩；エチレン／アクリル酸メチル／メタクリル酸及びその亜鉛塩；エチレン／酢酸ビニル／メタクリル酸及びその亜鉛塩；エチレン／メタクリル酸メチル／メタクリル酸及びその亜鉛塩；エチレン／酢酸ビニル／一酸化炭素；エチレン／酢酸ビニル／一酸化炭素及びエチレン／アクリル酸イソブチル／メタクリル酸の亜鉛塩、の混合物；エチレン／酢酸ビニル及びエチレン／アクリル酸イソブチル／メタクリル酸の亜鉛塩、の混合物；エチレン／アクリル酸イソブチル及びエチレン／アクリル酸イソブチル／メタクリル酸の亜鉛塩、の混合物；エチレン／アクリル酸イソブチル

30

35

40

リル酸及びエチレン／酢酸ビニル、の混合物；エチレン／アクリル酸イソブチル／一酸化炭素；エチレン／メタクリル酸ステアリル／一酸化炭素；エチレン／アクリル酸n-フチル／一酸化炭素；エチレン／メタクリル酸2-エチルヘキシル／一酸化炭素；エチレン／メチルビニルエーテル／一酸化炭素；エチレン／酢酸ビニル／無水マレイン酸；エチレン／酢酸ビニル／無水マレイン酸のモノエチルエステル；エチレン／酢酸ビニル／メタクリル酸グリシジル；エチレン／プロピレン／1・4-ヘキサジエン-g-無水マレイン酸；エチレン／プロピレン／1・4-ヘキサジエン及びエチレン／無水マレイン酸、の混合物；エチレン／プロピレン／ノルボルナジエン／1・4-ヘキサジエン-g-安息香酸スルホニルアジド；エチレン／プロピレン／1・4-ヘキサジエン-g-無水タル酸スルホニルアジド；エチレン／プロピレン／1・4-ヘキサジエン及びエチレン／プロピレン／1・4-ヘキサジエン-g-無水マレイン酸、の混合物；エチレン／プロピレン／カプロラクタムのアミン末端オリゴマーで中和された1・4-ヘキサジエン-g-無水マレイン酸；エチレン／プロピレン／1・4-ヘキサジエン／ロジン酸亜鉛で中和した無水マレイン酸；エチレン／プロピレン／1・4-ヘキサジエン-g-フマル酸；エチレン／プロピレン／1・4-ヘキサジエン／ノルボルナジエン-g-無水マレイン酸；エチレン／プロピレン／1・4-ヘキサジエン／ノルボルナジエン-g-無水マレイン酸モノエチルエステル；エチレン／プロピレン／1・4-ヘキサジエン／ノルボルナジエン-g-フマル酸；エチレン／プロピレン／1・4-ヘキサジエン／メタクリル酸グリシジル；エチレン／プロピレン／1・4-ヘキサジエン／ノルボルナジエン-g-無水タル酸スルホニルアジド；エチレン／プロピレン／1・4-ヘキサジエン及びエチレン／無水マレイン酸のモノエチルエステル、の混合物；エチレン／プロピレン／1・4-ヘキサジエン及びエチレン／マレイン酸モノブチル、の混合物；エチレン／プロピレン／1・4-ヘキサジエン及びエチレン／無水マレイン酸、の混合物；ブタジエン／アクリロニトリル及びステレン／無水マレイン酸、の混合物；ステレン／ブタジエン及びエチレン／無水マレイン酸、の混合物；イソブチレン／イソブ

レーンーgー無水フタル酸スルホニルアジド；ボリ(イソブチレン)ーgー無水フタル酸スルホニルアジド；エチレン／プロピレン／1・4ーへキサジエン／ノルボルナジエン及びスチレン／無水マレイン酸、の混合物；イソブレン／無水フタル酸；天然ゴム及びエチレン／無水マレイン酸のモノエチルエステル、の混合物；アクリル酸ブチル／フマル酸モノエチルエステル；アクリル酸エチル／フマル酸；エピクロロヒドリン／エチレンオキシド；エチレン／プロピレン及びエチレン／無水マレイン酸のモノエチルエステル、の混合物；エチレン／プロピレンーgー無水フタル酸スルホニルアジド；エチレン／プロピレン／5ーエチリデンー2ーノルボルネンーgーフマル酸、エチレン／プロピレン／ジシクロペントジエンーgーマレイン酸モノエチルエステル、エチレン／プロピレン／5ープロペニルー2ーノルボルネンーgー無水マレイン酸、エチレン／プロピレン／テトラヒドロインデンーgーフマル酸、エチレン／プロピレン／1・4ーへキサジエン／5ーエチリデンー2ーノルボルネンーgーフマル酸；エチレン／酢酸ビニル／CO／メタクリル酸グリシジル、エチレン／酢酸ビニル／CO／アクリル酸グリシジル、エチレン／アクリル酸メチル／メタクリル酸グリシジル、エチレン／アクリル酸メチル／アクリル酸グリシジル。

高ノツチ付アイソゾト値が特色である組成物の延性の改良は、重合体成分中の接着部位の濃度並びに分子量の尺度としての溶融粘度、及び効果的な分散の限界内における分子量分布に凡そ比例する。高濃度の接着部位を利用する場合、2種の重合体、即ち接着部位源としての一方の重合体及び稀釀剤としての他の重合体を一緒に混合することが一般に可能である。混合は重合体をマトリックス樹脂と別々に又は組合せて混合することによって達成でき、但し接着部位を含有する重合体は、いずれか他の重合体と組合せる前にマトリックス樹脂と混合する必要はない。エチレン／プロピレン／ジエン重合体の場合、ASTMD1238にて従うが280℃及び全荷重2160tで測定した時の溶融流れ0.5~4008/10分以上に相当する分子量が効果的である。用いる重合体の種類において、0.1以上~1000の溶融流れ範囲を用いることができるが、0.5~100の範囲が好

適である。

理論によつて制限されはしないが、軟質相重合体は2相の界面又は表面でマトリックス樹脂に接着しなければならないと考えられる。接着の機構は十分理解できないが、水素結合から共有結合へエネルギー的に変わる結合によつて達成されうる。

更に、ノット付アイソッド試験は、組成物の延性を特徴づける。 $ft \cdot lb / 切欠きインチ (cm \cdot kg/cm)$ で表現する場合、好適な重合体に対する形成したばかりの状態乾燥しているときのノット付アイソッド値は、少くとも式

$$B + 0.2 (1.09) C_1,$$

$$B + 2.0 (1.09) + 0.5 (2.7) (C_2 - 1.0), \quad 15$$

$$B + 1.20 (6.5)$$

(上式中、Bはポリエステルまたはポリカーボネットのマトリックス重合体のノット付アイソッドであり、 $C_1$ は少くとも1種の重合体の2~10重量%であり、及び $C_2$ は少くとも1種の重合体の10~30重量%である。 $B + 1.20 (6.5)$ は30~40%の場合に適用できる)  
によつて表わされる値である。

一般に成形した乾燥状態でのノット付アイソッド値、少くとも $8 ft \cdot lb / インチ (4.34 cm \cdot kg/cm)$ は従来法での材料で達成されるよりも低濃度値で容易に達成できることが発見された。

熱可塑性組成物の溶融流れは、ASTM D-1238に従い、280℃及び2160g負荷で測定したとき0.01~2.0g/分の範囲である。粘度は非常に剪断力に敏感であるから、本発明の組成物は押出し処理に十分適している。

上記記述から、種々の重合体はマトリックス樹脂を強化するのに効果的でありそして実質的に多くの組合せが有用であることが明らかである。それ故に、組成物の成分の有用性に対する限界が他方の成分に依存するということは驚くべきことではない。例えば有効接着部位、例えば無水マレイン酸の濃度の下限は、多分それより効果の低い接着部位、例えばメタクリル酸よりも低いであろう。同様にマトリックス中のヒドロキシル及びカルボキシル末端基間のバランスは、少くとも1種の重

合体の異なる接着部位の相対有効性に影響するであろう。低モジュラス範囲の重合体又は重合体混合物は、高モジュラス範囲の重合体又は重合体混合物よりも有効である傾向をもち、接着部位が低濃度の場合に有用である。ノット付アイソッド及び濃度間の関係を記述する方程式は、接着、モジュラス及び粒径の最適な組合せを有する重合体に対してのみ適用できる。更に本明細書に記述する混合物は混合物の成分がマトリックス樹脂中に同一の分離した粒子形で共存するときだけ有効であることも理解される。しかしながら、1種以上のそのような重合体混合物が強化熱可塑性組成物に存在しうる。

本発明の組成物は、1種又はそれ以上の通常の添加剤、例えば酸化、熱及び紫外線による劣化に対する安定剤及び防止剤；滑剤及び離型剤、染料及び顔料を含む着色剤、繊維状及び粒状の充填剤及び強化剤、核化剤、難燃剤などで変性されてもよい。

20 安定剤は熱可塑性組成物の製造におけるどの段階でも組成物に導入することができる。好ましくは安定剤は、組成物を保護する前に起こる劣化の開始をはじめ排除するためのものも含まれる。そのような安定剤は組成物と親和性でなければならぬ。

粘度安定剤、例えばポリカルボジイミドも使用しうる。

本発明の材料に有用な酸化安定剤及び熱安定剤は一般に付加重合体に用いられるものを含む。それらは、例えば立体障害されたフェノール、ヒドロキノン、第2アミン及び種々のこれらの群の置換員及びその組合せを含む。

マトリックス樹脂の重量に基づいて例えば2.0%までの紫外線安定剤も一般に付加重合体に用いられるものであつてよい。紫外線安定剤の例は種種の置換レゾルシノール、サリシレート、ベンゾトリアゾール、ベンゾフェノンなどを含む。

適当な滑剤及び離型剤、例えば組成物の重量に基づいて1.0%までのそれはステアリン酸、ステアリルアルコール、ステアラミド；有機染料は、例えばニトロシンなど；顔料は、例えば二酸化チタン、硫化カドミウム、硫化セレン化カドミウム、フタロシアニン、ウルトラマリンブルー、カーボンブラックなど；組成物の重量に基づいて5.0%

までの繊維状及び粒状の充填剤及び強化剤は、例えば炭素繊維、ガラス繊維、無定形シリカ、アスベスト、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、炭酸マグネシウム、カオリン、チヨーク、粉末石英、雲母、長石など；核化剤は、例えば滑石、弗化カルシウム、フェニルホスフイン酸ナトリウム、アルミナ及び微粉碎ポリテトラフルオルエチレンなどである。

難燃剤は1～10重量%の多価金属酸化物、例えば鉄、錫、アンチモン、亜鉛、銅、マグネシウム及び鉛の酸化物及び混合酸化物を、3～20重量%のハロゲン化芳香族及び脂環族化合物、例えばヘキサプロムベンゼン、デクロラン・プラス(Dechlorane Plus®)[フッカー・ケミカル社(Hooker Chemical Co.)から市販]、ハロゲン化ビスフエノールAの誘導体、例えばテトラブロムビスフエノール-Aージアセテトなどと組合せて包含する。ここで重量は組成物の重量に基づくものである。

着色剤(染料及び顔料)は組成物の重量に基づいて約5.0重量%までの量で存在しうる。

本発明の強化組成物は、密閉系において多軸スクリュー押出し機、例えば一般に2～5個の混練ブロック及び少くとも1個の逆ピッチを有して高剪断力を発生するウエルナー・フライデラー押出し機(Werner Pfleiderer extruder)、又は他の通常のプラスチック処理装置、例えばブラベンダー(Brabender)、パンベリーミルなどを用いることによりポリエスチル又はポリカーボネートと少くとも1種の重合体とを均一な混合物に溶融混練することによって製造できる。他にプレンドは溶液からの共沈、配合により又は成分の乾式混合と続くこの乾式混合物の押出しによる溶融成形加工により製造することができる。

実施例に記載する組成物は、ウエルナーフライデラーの二軸スクリュー押出し機で製造される。各成分をマトリックス樹脂の融点より5～100℃高い温度、好ましくは310℃以下、真空下に乾式配合し、押出す。この場合高温の方が有利に使用できる。2相系が故に融点プラス20℃未満の温度では不透明な押出し物を水浴中で冷却し、切断し、真空乾燥し、試験片に成形する。勿論これに対して多くの工程の変化が可能である。

強化された熱可塑性組成物の濃厚物を生成する

ことは望ましい。これは全組成物の重量に基づいて例えば約50重量%までの高濃度でマトリックス樹脂を少くとも1種のランダム共重合体と混合することによって達成される。望ましい濃厚物、5 例えれば1～20重量%の少くとも1種の重合体を含有する強化された組成物を製造するために、更なるマトリックス樹脂を組成物と混合する。

組成物の製造中に強化熱可塑性組成物の分子量を増加させることは有用であることが発見された。10 例示すれば、低分子量のマトリックス樹脂及び少くとも1種のランダム共重合体の混合物は上述の如く可塑化装置で製造され、この時分子量は溶融物中で又はマトリックス樹脂の融点(固相)以下の高温で増加する。例えば溶融混練後、組成物を15 (1)融点より約10～40℃高い温度及び約1～25mmHg 絶対圧下に1時間までの間溶融物中に保持し、又は(2)切断、急冷及び乾燥後の固相においてマトリックス樹脂の溶融温度より少なくとも15℃低い加温下に不活性な気体流中に少くとも2時間維持する。

強化熱可塑性組成物は、熱可塑性物品の成形加工に用いられる通常の成形法により有用な物品、即ち成形部品、押出し成形品、例えば管、フィルム、板、繊維、配向繊維、積層物及び電線のコーティングに使用される。ここに「成形」とは加熱された塑性状態で混合物を変形することによって物品を成形することを意味する。

本発明の組成物は多くの性質の際だつた組合せが特色であり、その第1はある量の少くとも1種のランダム共重合体がマトリックス樹脂と共に存在する量を考えて際だつた韌性である。この異常なほどの高い韌性は大きい延性、ひつかきに対する低敏感性を与え、成形部品に対する従来既知の組成物と比較したとき突発破壊に対しての敏感性を非常に減少させる。射出成形された部品は、しばしば厚さが同一でなく、ひつかき傷、成形された半径の異なる切欠き及び成形による内部応力を有するかも知れない。更に配向効果は成形部品を通して種々の延性を誘起しうる。そのような成形部品を通して均一で高いノット付アイソッド韌性値を維持することは、脆性破壊に対する抵抗性の改良された組成物を特徴づける。本組成物は、加工条件における僅かな変化の影響が組成物のロット量間の韌性に有意の変化を生じさせないほど十

21

分な韌性をもつ。

次の実施例により本発明を説明する。実施例中パーセントは断らない限り重量によるものとする。

強化されたポリエステルおよびポリカーボネートは次の如く製造する。

適当な割合で秤量した後ポリエチレン袋中でかきまぜることにより乾燥形のマトリックス樹脂と重合体とを混合する。次いで、ホッパーを窒素でガスシールし、真空孔を約25~30インチの真空に保つた28mmウエルナーフライデラー押出し機中で混合物を混練する。押出し機のバレル温度は、マトリックス樹脂の融点より5~約100℃高い範囲の溶融温度を与えるために該マトリックスのおよそ融点(±10℃、基準条件)に設定する。

押出し機を出る押出し物は水冷し、切断し、120℃で夜通し真空乾燥し、次いで成形する。試験棒 $\frac{1}{2} \times 5 \times \frac{1}{16}$ インチ( $1.27 \times 1.27 \times 0.3175\text{cm}$ )は、マトリックス樹脂の融点より10~30℃高い溶融温度において、3オンス及び6オンスの射出成形機で成形する。成形温度は、迅速射出及び20/20又は20/30成形サイクル[ラム前進秒/保持秒]に関して約90℃で\*

22

\*ある。ポリエチレンテレフタレートを含むいくつかの、組成物の場合、結晶化を保証するために140℃までの成形温度を用いる。成形された棒は、成形した乾燥状態において、次の試験法に従い試験する。

ノンチ付アイゾッド韌性：各端部においてASTM D-256-56

引張り強さ：ASTM D-638-58T  
伸び：ASTM D-638-58T

10 曲げ弾性率：ASTM D-790-58T  
マトリックスの引張り弾性率：ASTM D-638-56T(乾燥)

重合体の引張り弾性率：ASTM D-882(相対湿度50%)

15 溶融流れ：ASTM D-1238-73条件G  
(特記しない場合)

粒径：ミクロトーム表面又は破面の電子顕微鏡写真

マトリックス樹脂及びマトリックス樹脂と関連して用いる重合体に関する情報は、それぞれ第1-A及び1-B表に示されている。以下用いる頭字語は第2表に示される。

第1-A表  
マトリックス

実施例	マトリックス	化 学 組 成	固有粘度 <sup>(a)</sup>
比較例A、1、2	1	ポリエチレンテレフタレート(2GT)オランダ国アスコ社(ASKO)から市販されているアーナイト(Arnite <sup>®</sup> )A200	1.0
3、4	2	ポリブチレンテレフタレート(4GT)ゼネラルエレクトリック社(General Electric Co.)から市販されているバロ(Valo <sup>®</sup> )310	1.1
比較例B、5、6	3	2GT	0.7
比較例C、7、8、9、10	4	4GT	0.9
比較例E、11、12	5	1・4-シクロヘキシレンジメチレンテレフタレート/イソフタレート共重合体	0.8
比較例F、13	6	ゼネラルエレクトリック社から市販されているレクサン(Lexan <sup>®</sup> )121	0.5
比較例G、	7	70%マトリックス4、30%切断ガラス繊維	

23

24

実施例	マトリックス	化学組成	固有粘度(a)
比較例G、14、15、16	8	60%マトリックス4、30%切断ガラス繊維	
比較例H、	9	60%マトリックス4、40%ユニオンカーバイト社(Union Carbide)から市販のA187シラン0.5%で処理したインターパース(Interpace)から市販のF-1ウラストナイト(Wollastonite)	
17	10	50%マトリックス4、40%マトリックス9の如きF-1ウラストナイト	
比較例I、	11	55%マトリックス4、30%切断ガラス繊維、4.5%アンチモンオキサイド、10%デカブロムビフェニルエーテル	
18	12	45%マトリックス4、残りマトリックス11と同じ	

(a) 下1桁までdl/gで表示

第1-B表  
重合体

実施例	重合体	化学組成	溶融流れ (g/10分)
1、2、5	1	E/IBA/MAA78/12/10、リーズ(Rees)の米国特許第3264272号に従い、Znで72%中和	約1(a)
3	2	E/MA/MAME42/54/4、グリーン(Greene)のベルギー国特許第818609号に従つて製造	4(a)
4	3	重合体2、酢酸亜鉛で100%中和	
6	4	E/VA/GMA67/28/5、高圧ラジカル重合で製造	37(a)
7	5	E/VA/GMA67/28/5、重合体4と同様に製造	
8	6	E/VA/CO/GMA67/24/6/2、ハンマー(Hammar)の米国特許第3780140号に従つて製造	78(a)
9、15	7	E/VA/CO/GMA68/20/9/2、重合体6と同様に製造	34(a)
10、16、17、18	8	E/MA/GMA、高圧ラジカル重合で製造	20~37(a)
11、12、13、14	9	E/P/1·4-ヘキサジエン/2·5-ノルボルナジエン-g-1.4%FA68/26/6/0.15、ケイウッド(Caywood)の米国特許第332360号に従つて製造；但し種々の不飽和单量体を最高反応温度325~400°Cで使用及び押出し機スクリュー及びダイ間にケニクス社(Kenics Co.)製の如き静電気混合機を使用	3(b)

(a) ASTM D-1238に従い、190°C及び全負荷2160g(条件E)で測定。

(b) ASTM D-1238に従い、280°C及び全負荷2160gで測定。

25

第 2 表  
頭字語の表

E	エチレン
I B A	アクリル酸イソブチル
M A A	メタクリル酸
M A	アクリル酸メチル
M A M E	無水マレイン酸モノエチル
V A	酢酸ビニル
C O	一酸化炭素
G M A	メタクリル酸グリシジル
F A	フマル酸
P	プロピレン
-g-	グラフト

## 実施例 1～18

上記方法に従つて製造されるこれらの実施例を第3表に示す。

比較例Aは市販の比較的高い分子量のポリエチレンテレフタレートから成形した。実施例1及び2は30重量%まで重合体を添加したときのノンチ付アイソツドの急激な増加で特徴づけられる延性の増加を示す。同様の効果はポリエチレンテレフタレートに2種の更なる重合体を添加した場合にも示される(実施例3及び4)。

比較例Aよりも実質的に低い固有粘度を有する

26

比較例Bで製造した実施例5は、実施例2と比較した場合、低分子量材料が高分子量材料よりも強化することが難しいといふ一般的な事実を示す。異なる試料量のマトリックス3で製造した実施例5～6は、実施例3及び4と同様に、効果的な接着部位を有する軟質サイトによる実質的な強化を示す。実施例7～10は、いくつかの異なる重合体を用いることによる実施例3及び4のものよりも低分子量のポリブチレンテレフタレートの強化を示す。実施例11及び12はポリエステル共重合体の強化を示す。同一の強化剤を用いてポリカーボネート重合体(実施例13)の韌性を比較例Fと比較して改良する。2ミルの切欠きを有する比較例15よりも高ノンチ付アイソツドが特色である延性の改良はこの実施例において特に重要である。実施例14～16は、比較例Gとの比較においてガラス強化材料の強化を示す。実施例17は比較例Hとの比較において鉱物を充填した材料の強化を示す。実施例18は、比較例Iとの比較においてガラスで強化された難燃ポリエステルの難燃性を示す。実施例18の難燃性の程度は、アンダーライターズ研究所(Underwriters Laboratory)の試験法UL94に従い、1インチ(0.1588cm)部分でV-0の評価を与える試験により表示される。実施例14～18は、真空部分を備えた2インチのシングルスクリュー押出し機を用い、強化添加材及び難燃添加剤を強化されたポリエステルに混入することによって製造した。

第 3 表

実施例	マトリッス 又は混 合物 (%)	重合体 濃度 (%)	N. I. (a) (ft. lbs./1インチ) (cm · kg/cm)	(M.P.S.I.) (kg/cm <sup>2</sup> )	T.S. (%)	伸長 (%)	曲げ弾性率 (M.P.S.I.) (kg/cm <sup>2</sup> )	重合体引張り弾性率 (M.P.S.I.) (kg/cm <sup>2</sup> )	分散重 合体の 粒径 (ミク ロン)
比較例A	1	-	-	0.6 (3.3)	-	-	-	-	-
1	1	1	2.0	4.3/3.9 (2.3.2/21.2)	7.3 (515)	6.8	2.60 (18330)	17000 (1199)	≤1
2	1	1	3.0	2.3.1/1.6.1 (1.2.5/87)	5.6 (395)	1.60	2.00 (14100)	17000 (1199)	≤1
3	2	2	2.0	9.0/1.2.8 (4.9/70)	5.4 (381)	1.22	2.80 (19740)	240 (16.9)	≤1
4	2	3	2.0	1.7.8/1.8.2 (9.7/99)	5.0 (353)	6.7	2.20 (15510)	220 (15.5)	≤1
比較例B	3	-	-	0.5 (2.7)	-	-	-	-	-
5	3	1	2.0	1.7/1.9 (9.2/10.3)	7.4 (522)	1.3	1.7000 (1199)	17000 (1199)	≤1
6	3	4	2.0	1.7.7/1.5.8 (9.6/86)	6.3 (444)	1.70	2.70 (19035)	1100 (77.5)	≤1
比較例C	4	-	-	0.6/0.6 (3.3/3.3)	8.3 (585)	5.6(c)	3.50 (24675)	-	-
7	4	5	2.0	1.1.8/1.0.8 (6.4/57)	5.2 (367)	4.0	2.30 (16215)	230 (16.2)	≤1
比較例D	4	-	-	0.6/0.6 (3.3/3.3)	8.2 (578)	1.3(c)	-	-	-
8	4	6	1.3	8.0/7.3 (4.3/40)	6.0 (423)	7.5	-	-	≤1
9	4	7	1.3	9.2/8.2 (5.0/45)	6.1 (430)	5.0	-	-	≤1
10	4	8	1.4.3	1.2.3/1.1.9 (6.7/65)	5.5 (388)	1.5	2.40 (16920)	1460 (108)	0.1~0.5
比較例E	5	-	-	0.9/0.9 (4.9/4.9)	7.2 (508)	2.28	2.50 (17625)	-	-
11	5	9	1.0	1.6.5/1.6.2 (9.0/88)	5.3 (374)	3.17	2.20 (15510)	220 (15.5)	≤1
12	5	9	2.0	1.8.4/1.5.7 (1.00/85)	4.2 (396)	2.22	1.60 (11280)	160 (11.28)	≤1

マトリック 重合体 又は混 合物 実施例	重合体 濃度 (%)	N. I. (a) (ft. lbs./in.チ) (cm · kg/cm)	T. S. (M.P.S.i.) (kg/cm <sup>2</sup> )	伸長 (%)	曲げ弾性率 (M.P.S.i.) (kg/cm <sup>3</sup> )	重合体引張り弾性率 (M.P.S.i.) (kg/cm <sup>3</sup> )	分散重 合体の 粒径 (ミク ロン)	
							(d)	(e)
比較例F	6	—	—	1.6(d)、(e)( 8.7 )	9.5(d)( 6.70 )	1.00(d)	3.40(d)(2.39 7.0 )	—
1.3	6	9	2.0	1.1.3 / 1.0.8(f)( 6.1 / 5.9 )	6.0( 4.23 )	7.4	2.30( 1.62 1.5 )	≤1
比較例G	7	—	—	1.5 / 1.9 ( 8.1 / 1.0.3 )	1.8.5 ( 1.3 0.4 )	2.9	1.1.60 ( 8.17 8.0 )	—
1.4	8	9	1.0	3.0 / 3.5 ( 1.6.3 / 1.9.0 )	1.4.3 ( 1.0 0.8 )	3.3	9.60 ( 6.76 8.0 )	≤1
1.5	8	7	1.0	2.8 / 3.1 ( 1.5.2 / 1.6.8 )	1.5.7 ( 1.1 0.7 )	3.0	9.80 ( 6.90 9.0 )	≤1
1.6	8	8	1.0	3.0 / 3.5 ( 1.6.3 / 1.9.0 )	1.5.8 ( 1.1 1.4 )	3.2	9.90 ( 6.99 7.5 )	≤1
比較例H	9	—	—	0.6 / 0.6 ( 3.3 / 3.3 )	1.0.3 ( 7.24 )	2.1	1.2.60 ( 8.88 3.0 )	—
1.7	1.0	8	1.0	1.2 / 1.2 ( 6.5 / 6.5 )	7.4 ( 5.22 )	3.1	1.0.40 ( 7.33 2.0 )	≤1
比較例I	1.1	—	—	1.5 / 1.6 ( 8.1 / 8.7 )	1.9.0 ( 1.3 4.0 )	2.0	1.3.40 ( 9.44 2.0 )	—
1.8	1.2	8	1.0	2.6 / 2.8 ( 1.4.1 / 1.5.2 )	1.5.0 ( 1.0 5.8 )	2.5	1.1.00 ( 7.75 5.0 )	≤1

(a) 10 ft · lbs / インチ ( 5.4 cm · kg/cm ) 又はそれ以上のノッチ付アイゾッド値を有する試料は完全に破断しない。  
 斜線上(左側)の値は棒のゲート端( gate end )及び斜線下(右側)の値は棒のバー端( bar end )での値を示す。

(b) 成形温度 140 °C で成形。

(c) 別の成形物は延伸のパラッキを示す。

(d) 文献値から。

(e) 切欠き 2 ミル ( 0.0508 mm ) の場合 1.6 / 1.6 ( 8.7 / 8.7 )。

(f) 切欠き 2 ミル ( 0.0508 mm ) の場合 8.8 / 9.1 ( 4.8 / 4.9 )。

## 実施例 19

本実施例は1・4-ボリブチレングリコールテレフタレート(マトリックス4)及びエチレン/アクリル酸メチル/メタクリル酸グリシンジルの共重合体(重合体8)の組成物の押出し及び延伸を示す。

マトリックス4の87重量%及び重合体8の13重量%の組成物をフィルムの形に押出した。組成物は、スターリング(Sterling)押出し機を用い、約295°Cに保つた8インチ(20.32cm)の広幅ジョンソンダイ(Johnson die)を通して260°C(筒の最初の端)~285°C(筒のダイン端)の温度で押出した。溶融したフィルムを、約70°Cの温度に保つた回転している(約15フィート/分、4.572m/分)急冷ドラムの表面上に押出した。厚さ10ミル(250μ)の注意フィルムを均一に急冷するためにフル・ワイヤ・エレクトロスタティック・ピニング(full wire electrostatic pinning)を使用した。キャストフィルムから切断した4×4インチ(10.16×10.16cm)のシートを約230°Cの温度で互いに直角方向に同時に2.5倍に延伸し(T.M.ロング社(Long Co.)延伸機使用)次いで200°Cの炉内の枠で熱固定した。キャストフィルムはすべての方向に均一に延伸した。キャストフィルム及び延伸したフィルムに対して次の物理性を測定した。

引張り強さ(psi)(kg/cm<sup>2</sup>)—ASTMD—

5

## 882

引張り弾性率(psi)(kg/cm<sup>2</sup>)—ASTMD—  
882

破断時伸び(%)—ASTMD—882

空気入りポール衝撃抵抗性—ASTMD—3099

引き裂き、開始(8/ミル)—ASTMD—  
1004

引き裂き、伝播(8/ミル)—ASTMD—  
1992

密度(傾斜管法)(g/cc)—ASTMD—  
1505

酸素透過速度(cc・ミル/100in<sup>2</sup>・24時間・  
気圧)—ASTMD—1434

100%のマトリックス4から押出した比較例  
フィルムは、上記組成物に対して上述したものと  
同一の方法でキャストした。上述の物理性は、比  
較例キャストマトリックス4フィルム、組成物か  
らのキャストフィルム及び組成物の延伸フィルム  
に対して測定した。物理性を第4表に示す。注造  
100%マトリックス4の比較例フィルムは本実  
施例の組成物に関して用いた条件下に延伸できな  
いことがわかつた。

他のキャストフィルムの試料は、約210°Cに  
加熱した炉内で約40秒間予加熱した後、深さ  
1.5インチ(3.81cm)、直径5インチ(12.7  
cm)の皿の形に熱成形した。なお皿の型の雄の部  
分は約200°Cに、雌の部分は約160°Cに加熱  
した。

第 4 表

フィルムの記述	引張り強さ (psi) (kg/cm <sup>2</sup> )	引張り弾性率 (psi) (kg/cm <sup>2</sup> )	破断時伸び (%)	衝撃 (kg·cm/ミル)
100%マトリックス 4キヤストフィルム (比較例)	5500 (388)	222000 (15651)	388	1.42
実施例19 混合物キヤストフィルム	3500 (247)	135000 (9518)	433	1.69
実施例19 混合物延伸フィルム	14500 (1022)	270000 (19035)	89	4.52
フィルムの記述	引き裂き開始 (g/ミル)	引き裂き伝播 (g/ミル)	密度 (g/cc)	酸素透過性(a)
100%マトリックス 4キヤストフィルム (比較例)	514	30	1292	11.2
実施例19 混合物キヤストフィルム	337	46	1242	高い
実施例19 混合物延伸フィルム	382	4	1294	10.8

(a) cc・ミル/100 in<sup>2</sup>・24時間・気圧